

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1996-310505
DERWENT-WEEK: 200023
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liq. crystal side-chain polymers, used for orientation layers -
comprise thermotropic polymethacrylate derivs. with side-chain contg.
alkoxylated bi:cyclic ring system, e.g. bi:phenyl or naphthalene gp.

INVENTOR: JIN, S; KANG, S ; KANG, S W

PATENT-ASSIGNEE: SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD[SMSU],
SAMSUNG DENKAN
KK[SMSU], SAMSUNG DISPLAY DEVICE CO LTD[SMSU]

PRIORITY-DATA: 1994KR-0040135 (December 30, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 19600033 A1	July 4, 1996	N/A	012	C08F 020/30
KR 147616 B1	September 15, 1998	N/A	000	G02F 001/133
JP 08245724 A	September 24, 1996	N/A	009	C08F 020/26
US 5730898 A	March 24, 1998	N/A	010	C09K 019/52

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19600033A1	N/A	1996DE-1000033	January 2, 1996
KR 147616B1	N/A	1994KR-0040135	December 30, 1994
JP 08245724A	N/A	1995JP-0352260	December 28, 1995
US 5730898A	N/A	1995US-0465432	June 5, 1995

INT-CL (IPC): C07C069/34; C08F020/26 ; C08F020/30 ; C09K019/12 ;
C09K019/32 ; C09K019/38 ; C09K019/52 ; C09K019/56 ; G02F001/13 ;
G02F001/133 ; G02F001/1337 ; G02F001/141 ; G09F009/35

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19600033A

BASIC-ABSTRACT: Thermotropic side-chain liq. crystal (LC) polymers of formula
(I) are new. In (I): R1 = alkoxy; R2 = alkyleneoxy, halogen or CN; and m =
10-100.

Also claimed are ferroelectric liq. crystal displays (FLCD) with a pair of
upper and lower substrates, transparent electrodes on each substrate,
orientation layers contg. polymer (I) on the electrodes and a ferroelectric LC
material injected between the orientation layers.

USE - Used as orientation layers in FLCD's, e.g. flat panel displays, plasma
displays, electroluminescent display devices, etc..

ADVANTAGE - Soluble, side-chain LC polymers are obtd. which can be spin-coated onto a substrate from a soln. in cyclohexanone to give uniform orientation layers with better orientation properties than conventional polyimide-based layers, fewer pinholes or other defects, good stability towards atmos. oxygen, moisture and chemicals, and good adhesion to the substrate. Polymers (I) are also obtd. by a simple, economical process.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 5730898A

EQUIVALENT-ABSTRACTS: Thermotropic side-chain liq. crystal (LC) polymers of formula (I) are new. In (I): R1 = alkoxy; R2 = alkyleneoxy, halogen or CN; and m = 10-100.

Also claimed are ferroelectric liq. crystal displays (FLCD) with a pair of upper and lower substrates, transparent electrodes on each substrate, orientation layers contg. polymer (I) on the electrodes and a ferroelectric LC material injected between the orientation layers.

USE - Used as orientation layers in FLCD's, e.g. flat panel displays, plasma displays, electroluminescent display devices, etc..

ADVANTAGE - Soluble, side-chain LC polymers are obtd. which can be spin-coated onto a substrate from a soln. in cyclohexanone to give uniform orientation layers with better orientation properties than conventional polyimide-based layers, fewer pinholes or other defects, good stability towards atmos. oxygen, moisture and chemicals, and good adhesion to the substrate. Polymers (I) are also obtd. by a simple, economical process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6 Dwg.0/6

TITLE-TERMS:

LIQUID CRYSTAL SIDE CHAIN POLYMER ORIENT LAYER COMPRISE
THERMOTROPIC

POLYMETHACRYLATE DERIVATIVE SIDE CHAIN CONTAIN ALKOXYLATED
BI CYCLIC RING
SYSTEM BI PHENYL NAPHTHALENE GROUP



DEUTSCHES
PATENTAMT

42

10

Off nlegungsschrift

DE 196 00 033 A 1

- (21) Aktenzeichen: 196 00 033.5
 (22) Anmeldetag: 2. 1. 96
 (43) Offenlegungstag: 4. 7. 96

51

Int. Cl.⁶:

C 08 F 20/30

C 09 K 19/38

C 09 K 19/56

G 09 F 9/35

G 02 F 1/1337

G 02 F 1/141

C 07 C 89/34

// C 07 C 67/24,255/54

138032

PCT

4/48

DE 196 00 033 A

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

30.12.94 KR 94-40135

(71) Anmelder:

Samsung Display Devices Co., Ltd., Suwon, Kyungki,
KR

(74) Vertreter:

Wilhelms und Kollegen, 81541 München

(72) Erfinder:

Jin, Sung-ho, Suwon, KR; Kang, Shin-woong,
Seoul/Soul, KR

(54) Thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer und FLCD, bei dem dieses als Orientierungsschicht verwendet wird

(57) Thermoplastisches Seitenkettenflüssigkristallpolymer und ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay unter Verwendung des Polymeren als eine Orientierungsschicht, wobei das thermotrope Seitenkettenflüssigkristall vorteilhaft synthetisiert werden kann und in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, so daß es gut verarbeitbar ist; ein ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay, der dieses Polymer verwendet, besitzt eine gleichförmige Orientierungsschicht, die kaum defekte, jedoch gute Speichereigenschaften und gutes Kontrastverhältnis aufweist.

DE 196 00 033 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer und ein ferroelektrisches Flüssigkristall Display (FLCD) gleichförmiger Orientierung und guter Speichereigenschaften unter Verwendung des Polymers als einer Orientierungsschicht.

Ein Flüssigkristall besitzt sowohl die Fluidität einer Flüssigkeit als auch die optischen Eigenschaften eines Kristalls und wird deshalb als ein Material klassifiziert, das eine Mesophase zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper besitzt. Die optischen Eigenschaften des Flüssigkristalls können entweder durch ein elektrisches Feld oder Hitze verändert werden. Flüssigkristalldisplays, die diese Eigenschaften von Flüssigkristallen verwenden, sind die flachen Paneldisplayvorrichtungen, ebenso wie Plasmadisplays und Elektroluminiszenzvorrichtungen.

Super-twisted nematische (STN) und Dünnschichttransistortwisted nematische (TFT-TN) LCDs sind die Hauptarten der von der gegenwärtigen Informationsgesellschaft hauptsächlich verwendeten LCDs. Sie unterscheiden sich bezüglich Antriebsmethode und Panelstruktur. Bei den LCDs vom STN-Typ wird der Flüssigkristall zwischen den oberen und unteren Elektroden vom einfachen Matrixtyp passiv unter Twisten um 210° bis 270° angetrieben. Währenddessen ist bei LCDs vom TFT-TN-Typ jedes Pixel mit einem Dünnschichttransistor zur Regelung des Pixels versehen, und der um 90° gewristete Flüssigkristall zwischen oberen und unteren Elektroden wird aktiv durch den TFT angetrieben. Obgleich der LCD vom STN-Typ technisch und wirtschaftlich vorteilhaft hergestellt werden kann, ist sein Respons langsam und es besteht eine Begrenzung der Pixelanzahl, so daß die Display-Charakteristika schlecht sind. Andererseits besitzt ein TFT-TN-LCD gute Display-Charakteristika, ist jedoch schwierig und aufwendig herzustellen.

Ferroelektrische Flüssigkristalldisplays (FLCD) haben bestimmte Vorteile. So ist passiver Antrieb vom einfachen Matrixtyp unter Verwendung schneller Respons-Charakteristika und Speicher-Charakteristika des FLC möglich; so kann ein großer hochauflösender (high-definition) Display zu niedrigen Kosten und ohne Beschränkung der Pixelzahl hergestellt werden. Es ist schwierig, einen TFT-TN-LCD in Größen oberhalb 20" wegen der Produktionsausbeute der Vorrichtung, der Grundkosten und der Begrenzung der Panelgröße herzustellen. FLCDs können jedoch in Größen über 20" hergestellt werden. Zusätzlich, da der Blickwinkel weit und die Speichercharakteristika gut sind, kann ein Bildinput ohne kontinuierlichen Antrieb gehalten werden, so daß der Elektrizitätsverbrauch sehr gering ist. Im Fall der Herstellung von tragbaren Terminals vom Reflektionstyp unter Verwendung dieser Charakteristika des FLC ist die Displayfunktion besser als bei einem Terminal vom STN Typ vergleichbaren Qualitätslevels. Darüberhinaus, ist, da der Verbrauch von Elektrizität 1/20-tel der des Terminals vom STN Typ entspricht, die Betriebszeit mit begrenzter Batteriekapazität länger. Unter Berücksichtigung dieser Punkte wird derzeit auf dem FLCD Gebiet für mögliche LCDs einer nächsten Generation geforscht und entwickelt.

Die ferroelektrische Eigenschaft eines Flüssigkristalls ist seit 1974 bekannt, als berichtet wurde, daß Flüssigkristalle mit einem spezifischen symmetrischen Faktor ferroelektrische Eigenschaften aufweisen. 1980 wurde dann gefunden, daß Displayvorrichtungen mit schnellen Respons-Charakteristika und guten Speichereigenschaften durch Oberflächenstabilisierung des ferroelektrischen flüssigen Kristalls hergestellt werden können. Weitere Forschung wurde bei FLCDs dann auf Anwendung auf großschirmige, hochauflösende Displays wie tragbare Terminals, Büroautomationsvorrichtungen, Workstations und Wandfernsehen gerichtet.

Die Orientierung ferroelektrischer Flüssigkristalle unter Verwendung verschiedener Polymeren als sich ordnendes Material wurde seit 1984 untersucht; hierbei wurde besonders die Beziehung zwischen den Charakteristika der sich ordnenden Materialien und der Orientierungsbehandlung berücksichtigt. Es wurde als Ergebnis gefunden, daß ferroelektrische Flüssigkristalle besser angeordnet werden, wenn Flüssigkristalle vom Typ thermoplastischer Polymere verwendet werden, als bei Verwendung eines Flüssigkristalls vom wärmehärtenden Polymertyp als eine Orientierungsschicht.

Bei der Herstellung von Flüssigkristallpanelen unter Verwendung ferroelektrischer Flüssigkristalle ist eine der wichtigsten Techniken die Entwicklung eines Materials zur gleichförmigen Anordnung des flüssigen Kristalls, um gute elektrooptische Eigenschaften und gute Speichereigenschaften zu erhalten.

Im allgemeinen verändern sich die physikalischen Eigenschaften eines Flüssigkristalls entsprechend dem Zustand der molekularen Anordnung. Als Folge werden auch die Response-Charakteristika von Flüssigkristallen auf externe Faktoren wie elektrische Felder deutlich verändert. Demnach ist es eine wichtige Technologie, um die gleichförmige Orientierung des Flüssigkristalls bei der Herstellung von Flüssigkristalldisplays zu regeln. Viele Untersuchungen haben sich intensiv mit diesem Problem befaßt.

Die gleichförmige Ausrichtung von Flüssigkristallen ist schwierig zu erzielen, wenn lediglich das Flüssigkristall zwischen oberes und unteres Substrat injiziert wird. Deshalb wird für gleichförmige Orientierung im allgemeinen zwischen den Substraten ein Orientierungsfilm angeordnet.

Als Orientierungsmethode für Flüssigkristalle wird die molekulare Ausrichtung geregelt durch Diagonalverdampfung von anorganischen Materialien (hauptsächlich Siliziumdioxid) ohne Reibungsbehandlung. Das Verfahren unter Verwendung anorganischen Materials ist jedoch nur im Labormaßstab durchführbar, weil Produktion in großem Maßstab wegen der räumlichen Ungleichförmigkeit und der niederen Produktivität für Massenproduktion nicht geeignet ist. Deshalb werden im allgemeinen organische Orientierungsschichten, die durch Aufschichten eines organischen Polymers erhalten werden, gefolgt von Reiben mit einem Stofftuch, verwendet. Unter den organischen Polymeren wurden hauptsächlich Polyimide unter Berücksichtigung der Anforderungen an Orientierungsschichten wie Anwendbarkeit bei der Massenproduktion, Orientierungswirksamkeit für Flüssigkristallmoleküle und Widerstandskraft gegenüber nachteiligen Umwelteinflüssen verwendet.

Diese typischen Polyimidorientierungsmaterialien weisen jedoch einige Nachteile auf.

Zum ersten ist die Synthese schwierig und kostspielig, weil hochreine Monomere und Lösungsmittel notwendig sind, um die Polysäureamide (PA) als Vorgänger der Polyimide herzustellen.

Zum zweiten ist das Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) hochhygroskopisch, und die obigen Polysäureamide werden durch Wasser zersetzt. Wenn demnach PA über einen langen Zeitraum verwendet oder in einem offenen System gelagert wird, nimmt sein Molekulargewicht ab, wodurch die physikalischen Eigenschaften verändert werden.

Zum dritten ist es schwierig, einen gleichförmigen und dünnen Film von 600Å oder weniger herzustellen.

Zum vierten werden, im Fall von Polysäureamiden, Siloxangruppen in ein Polymergerüst eingebracht, oder es wird ein Silankupplungsmittel zur Verbesserung der Klebefähigkeit zum Substrat und ein zugesetztes System mit einem Metallkomplex zur Regulierung des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkristall und Orientierungsfilm verwendet. Demnach ist die gleichförmige Orientierungsregelung schwer zu verwirklichen. Es ist darüberhinaus schwierig, den Einfluß der Zwischenwirkungen zwischen molekularen Strukturen des Flüssigkristalls und dem Orientierungsmittel auf die molekulare Anordnung abzuschätzen, wodurch es schwierig wird, den Flüssigkristall und das Orientierungsmittel erfolgreich auszuwählen.

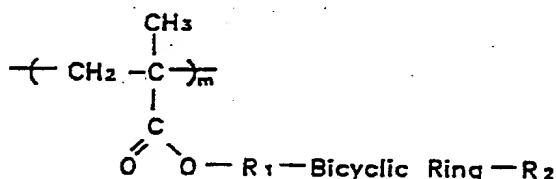
Zum fünften sind die Orientierungscharakteristika üblichen Orientierungsmaterials veränderbar durch Bedingungen der Vorrichtungsherstellung, wie beispielsweise der Härtungstemperatur oder den Orientierungsbedingungen.

Um einen FLCD mit guten Displaycharakteristika herzustellen, ist eine Technik zur Regelung der gleichförmigen Orientierung des Flüssigkristalls entscheidend wesentlich. Insbesondere im Fall von stabilisierten ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays geht, da Flüssigkristallmaterialien mit einer chiralen smektischen Phase (SmC*) verwendet werden, wenn Flüssigkristall in eine isotrope Phase injiziert und dann die Temperatur erniedrigt wird, der Flüssigkristall in eine smektische A Phase über, die eine Schichtstruktur senkrecht zur Reibungsrichtung via eine chirale nematische Phase (N*) aufweist und wird erneut in die chirale smektische Phase geändert, so daß die Moleküle in der Schicht in einem spezifischen Winkel bezogen auf die Reibungsrichtung verdreht werden. Hierbei wird der Abstand zwischen den smektischen Schichten vermindert, so daß in den smektischen Schichten Krümmungen als Kompensierung für die Volumenveränderung auftreten. Diese gebogene Schichtstruktur wird ein Chevron genannt. Bereiche verschiedener Flüssigkristallorientierung werden entsprechend der Richtungen der Biegungen gebildet. Die nichtgleichförmige Orientierung tritt auf, wo "zickzack-", "Haarnadel-" oder "Hügel"-defekte an den Grenzflächen auftreten. Hierdurch wird das Kontrastverhältnis verringert und eine Vorrichtung vermindelter Bistabilität erhalten.

Zur Lösung der aufgezeigten Probleme besteht eine Aufgabe der Erfindung darin, ein neues thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer zur Verfügung zu stellen, das die Defekte konventioneller Polyimide überwindet.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen ferroelektrischen Flüssigkristalldisplay mit verbesserten Displaycharakteristika und Herstellbarkeit zur Verfügung zu stellen, wobei die Flüssigkristallorientierungscharakteristika geregelt werden, indem ein thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer als eine Orientierungsschicht verwendet wird.

Um die erste erfindungsgemäße Aufgabe zu lösen, wird ein thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer gemäß der folgenden Formel (I) zur Verfügung gestellt,

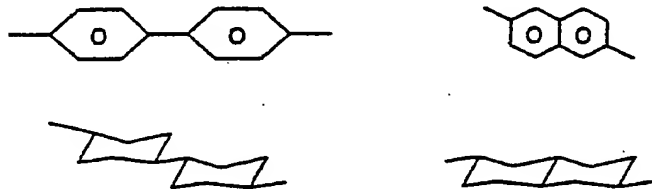


in der R₁ eine Alkoxygruppe, R₂ eine Alkoxygruppe, Halogen oder CN und m eine ganze Zahl von 10 bis 100 sind.

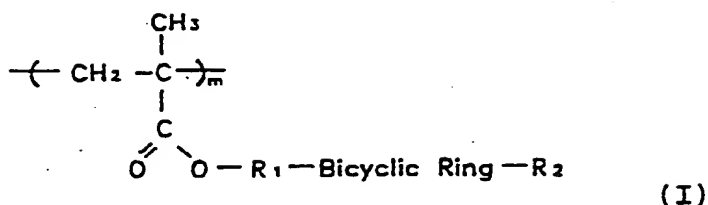
Vorzugsweise ist R₁ (CH₂)_nO oder (CH₂CH₂O)_n, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Vorzugsweise ist R₂ eine Alkoxygruppe, nämlich O(CH₂)_xCH₃, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Der bicyclische Ring kann ein aliphatischer oder aromatischer bicyclischer Ring gemäß folgenden Strukturen sein:



Zur Lösung einer anderen erfindungsgemäßen Aufgabe wird ein ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay zur Verfügung gestellt, der ein Paar oberer und unterer Substrate, transparente Elektroden, die jeweils auf jedem Substrat ausgebildet sind, Orientierungsschichten, die auf den transparenten Elektroden ausgebildet sind, und eine ferroelektrische Flüssigkristallschicht, die zwischen die Orientierungsschichten injiziert ist, aufweist, wobei die Orientierungsschicht ein thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer der folgenden Formel (I) aufweist,

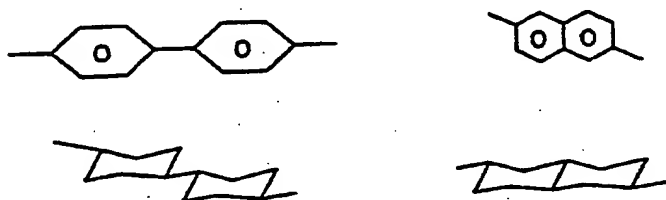


wobei R_1 eine Alkoxygruppe, R_2 eine Alkoxygruppe, Halogen oder CN und m eine ganze Zahl von 10 bis 100 sind.

Vorzugsweise ist R_1 $(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Vorzugsweise ist R_2 eine Alkoxygruppe, nämlich $\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Der bicyclische Ring kann ein aliphatischer oder aromatischer bicyclischer Ring gemäß folgenden Strukturen sein:



Das thermotrope Seitenkettenflüssigkristallpolymer gemäß Formel (I) kann in üblichen organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Insbesondere wird eine Lösung, erhältlich durch Lösen des Polymers in Cyclohexanon in 2 Gew.-%iger Konzentration, auf das Substrat spin-beschichtet, und wird zu einem dünnen Film einer Dicke von 0,05 bis 5 μm geformt. Eine nach dieser Verfahrensweise hergestellte Orientierungsschicht ist eine gleichförmige Schicht mit wenigen Nadellöchern oder anderen Defekten und ist gegenüber Sauerstoff der Luft, Feuchtigkeit oder Chemikalien stabil und weist gute Verklebbarkeit mit dem Substrat auf.

Die obigen Aufgaben und Vorteile gemäß Erfindung werden im folgenden anhand der anliegenden Figuren näher erläutert:

Fig. 1 ist eine graphische Darstellung der elektrooptischen Charakteristika eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels, bei dem ein thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer (SCLCP-1), hergestellt nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform, im Zustand der Flüssigkristallorientierung in einem elektrischen Feld mit einer Pulshöhe von ± 20 V, einer Impulsbreite von 50 μs und einer Frequenz von 60 Hz verwendet wird;

Fig. 2 ist eine graphische Wiedergabe der elektrooptischen Eigenschaften eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels unter Verwendung eines thermotropen Seitenkettenflüssigkristallpolymer (SCLCP-2), das gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurde, im Zustand der Flüssigkristallorientierung unter einem elektrischen Feld mit einer Pulshöhe von ± 20 V, einer Impulsbreite von 50 μs und einer Frequenz von 60 Hz;

Fig. 3 ist ein Diagramm, das den Orientierungszustand des Flüssigkristalls eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels wiedergibt, das unter Verwendung eines thermotropen Seitenkettenflüssigkristallpolymer (SCLCP-1) gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt ist.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das den Orientierungszustand des Flüssigkristalls eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels wiedergibt, das unter Verwendung eines thermotropen Seitenkettenflüssigkristallpolymer (SCLCP-2) gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform hergestellt ist.

Fig. 5 illustriert die elektrooptischen Charakteristika eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels, das gemäß einem Vergleichsbeispiel hergestellt wurde; und

Fig. 6 illustriert den Orientierungszustand des Flüssigkristalls eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels, das gemäß Vergleichsbeispiel hergestellt wurde.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezug auf die Beispiele und die anliegenden Figuren näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von 6-Methoxy-6'-hexyloxybiphenylmethacrylatpolymer (SCLCP-1)

1) Synthese von 4-Methoxy-4'-dihydroxybiphenyl

74 g (0,40 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl wurden in einer wäßrigen 10%igen NaOH Lösung gelöst und 50 g (0,4 mol) Dimethylsulfat wurden langsam in diese Lösung zur Umsetzung zugetropft. Der Festkörper, der sich bei fortschreitender Reaktion bildete, wurde durch Vacuumfiltrieren abgetrennt, mit 500 ml wäßriger 10%iger NaOH Lösung gewaschen und in kochendes destilliertes Wasser eingegeben. Unlöslicher Niederschlag wurde abfiltriert; die wäßrige Lösung wurde mit 20%iger HCl Lösung unter Bildung eines Festkörpers angesäuert. Das erhaltene feste Produkt wurde vacuumfiltriert und mit Ethanol umkristallisiert (Schmelzpunkt 163°C; Ausbeute:

56%)

2) Synthese von 4-Methoxy-4'-hexyloxybiphenyl

0.4 mol der Verbindung (1) wurden in einer gemischten Lösung von 150 ml Ethanol und einer wäßrigen KOH Lösung (0.11 mol, 50 ml) gelöst. Dieser Mischung wurden langsam 0.11 mol 6-Chlor-1-hexanol zugetropft und dann für 20 min. zur Umsetzung sich selbst überlassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in 1 l Wasser unter Bildung eines Festkörpers gerührt. Das erhaltene feste Material wurde vacuumfiltriert, getrocknet und mit 300 ml Ethanol umkristallisiert (Schmelzpunkt 134°C bis 136°C; Ausbeute: 75%)

3) Synthese von 6-Methoxy-6'-hexyloxybiphenylmethacrylat

3.5×10^{-3} mol der Verbindung (2) wurde in 50 ml THF und 1 ml Triethylamin (7×10^{-3} mol) gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 0.5 ml (5×10^{-3} mol) Methacryloylchlorid tropfenweise versetzt. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur über 24 Std. umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in 200 ml Wasser unter Bildung eines Festkörpers eingegeben. Das erhaltene feste Material wurde vacuumfiltriert, getrocknet und mit 70 ml Ethanol umkristallisiert (Ausbeute: 79%).

4) Synthese von 6-Methoxy-6'-hexyloxybiphenylmethacrylat (SCLCP-1)

1 g der Verbindung (3) wurde in 10 ml 1,4-Dioxan gelöst; dann wurden 0.01 g (1 Gew.%) AIBN (Azobisisobutyronitril)-Initiator zur radikalischen Polymerisation in die Lösung unter Vacuum injiziert. Danach verlief die Polymerisationsreaktion bei 60°C über 24 Std. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die Reaktionsmischung in 100 ml Methanol unter Bildung eines Niederschlags gegeben; der Niederschlag wurde vacuumfiltriert und getrocknet. Die synthetische Ausbeute betrug 80%; das Molekulargewicht (Zahlenmittel) betrug 14,800 und die Molekulargewichtsverteilung betrug 2.7. Die Struktur des synthetisierten Seitenkettenflüssigkristallpolymeren (SCLCP-1) wurde durch $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und FT-IR bestätigt. Die physikalischen Eigenschaften wurden unter Verwendung eines DSC, eines Polarisationsmikroskops, etc. untersucht. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 2

Herstellung von 6-Cyan-6'-hexyloxybiphenylmethacrylatpolymer (SCLCP-2)

Die Zwischenprodukte 4-Cyan-4'-hexyloxybiphenylverbindung (2') und 6'-Cyan-6-hexyloxybiphenylmethacrylatverbindung (3') wurden gemäß dem Verfahren zur Synthese der Verbindungen (2) und (3) in Beispiel 1 unter Verwendung von 4'-Cyan-4-hydroxybiphenyl (1') als Ausgangsmaterial hergestellt. 6-Cyan-6'-hexyloxybiphenylmethacrylatpolymer (SCLCP-2) wurde gemäß der Verfahrensweise zur Synthese der Verbindung (3) in Beispiel 1 hergestellt. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften dieses Polymeren wurden untersucht und in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 3

Herstellung einer experimentellen Zelle und Injektion des Flüssigkristalls

1) Herstellung der experimentellen Zelle

Es wurden Glassubstrate gereinigt und transparente Elektroden unter Verwendung von Photoresistmaterial aufgebracht. Als nächstes wurden die Orientierungsschichten auf die Elektrode unter Verwendung von RN-715 (Nissan Chemical) und Flüssigkristallpolymeren gemäß Tabelle 1 beschichtet. Das Reiben wurde mittels einer Reibungsvorrichtung, die mit Kunstseide umwickelt war, durchgeführt.

Nach der Reibungsbehandlung wurde ein Versiegelungsmittel mittels Film- bzw. Schablonendrucks auf die Peripherie (150 µm) eines Substrats gedruckt und 15 min. auf 80°C zur Entfernung des Lösungsmittels erhitzt. Das Versiegelungsmittel wurde in quadratischer Form gedruckt, wobei etwa 5 bis 10 mm zur Injektion des Flüssigkristalls freigelassen wurden. Auf dem anderen Substrat wurden 1.5 µm räumliche Abstandshalter angeordnet. Die beiden Substrate wurden dann zusammengesetzt und das Flüssigkristallpanel durch Pressen und Erhitzen bei konstantem Druck und ausreichend hoher Temperatur zur Härtung des gedruckten Bindemittels hergestellt.

2) Einfüllen des Flüssigkristalls und Bewertung der Eigenschaften

Da die isotrope Temperatur des ferroelektrischen Flüssigkristalls höher als die Umgebungstemperatur ist, ungleich üblichen Flüssigkristallen, wurde eine Einführvorrichtung für Flüssigkristalle, die mit einer Heizvorrichtung versehen war, um während der Injektion des Flüssigkristalls heizen zu können, verwendet. Das Einfüllen des Flüssigkristalls wurde durchgeführt unter Ausnutzung der Druckdifferenz zwischen atmosphärischen Druck und dem inneren Vacuum (1×10^{-2}) des Panels. Das hierbei verwendete Flüssigkristall war Felix-T250 (Hoechst). Da die isotrope Temperatur des Flüssigkristalls 85°C beträgt, wurde die Injektion bei 90°C durchgeführt. Die thermischen Eigenschaften des Felix-T250 Flüssigkristalls sind folgende:

-8°C 62°C 78°C 85°C
 Kristallzustand \rightarrow SmC^* \rightarrow SA \rightarrow N^* \rightarrow I

Zur Bewertung der Charakteristika wurde ein Polarisationsmikroskop zur Beobachtung des Anordnungszustandes des ferroelektrischen Flüssigkristalls und eine Vorrichtung zur Bestimmung der elektrooptischen Charakteristika verwendet.

Fig. 1 und 2 illustrieren die Bistabilität der ferroelektrischen Flüssigkristallzellen unter Verwendung von SCLCP-1 und SCLCP-2 als die jeweiligen Orientierungsschichten.

Fig. 3 und 4 illustrieren die Flüssigkristallorientierungszustände von ferroelektrischen Flüssigkristallzellen unter Verwendung von SCLCP-1 und SCLCP-2 als jeweilige Orientierungsschichten.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine LC Zelle unter Verwendung von RN-715 (Nissan Chemical) als eine Orientierungsschicht zum Vergleich hergestellt und deren elektrooptische Charakteristika bestimmt.

RN-715 wurde unter Verwendung einer gemischten Lösung von 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Butylcellosolve (80 : 20 Gew.verhältnis auf eine 3 Gew% Konzentration verdünnt. Die Lösung wurde auf die Elektrode 20 sek. bei 3000 Upm spingeschichtet, 15 min. bei 80°C vorgetrocknet und 30 min. bei 260°C gebacken. Die Bedingungen der Orientierungsbehandlung werden in Tabelle 1 zusammen mit denen des thermotropen Seitenkettenflüssigkristallpolymeren gemäß Erfindung wiedergegeben.

Tabelle 1

Bedingungen zur Beschichtung von Orientierungsmaterial und thermische Behandlung.

Orientierungs- material	Konzentration / Lösungsmittel	Beschichtung Upm	Härten (Temperatur/ Dauer)	Orientierungs- schicht Dicke
RN-715	1-3Gew.-% NMP (80), BuC (20)	3000- 4000	$80^{\circ}\text{C}/15\text{min}$ $260^{\circ}\text{C}/30\text{min}$	600-1000Å
SCLCP-1	2Gew.-%	3000	$110^{\circ}\text{C}/10\text{min}$	0.05-5µm
SCLCP-2	Cyclohexanon			

Nach Reiben wurde eine leere Zelle gemäß Beispiel 3 hergestellt und mit Felix-T250-Flüssigkristall gefüllt. Dann wurde sie thermisch und elektrisch stabilisiert, um die elektrooptischen Charakteristika zu prüfen.

Die Ergebnisse werden in Fig. 5 und 6 und Tabelle 2 wiedergegeben. Fig. 5 illustriert die elektrooptischen Charakteristika eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels gemäß Vergleichsbeispiel im Flüssigkristallorientierungszustand und einem elektrischen Feld mit einer Pulshöhe von $\pm 20\text{ V}$, einer Pulsbreite von 50 µs und einer Frequenz von 60 Hz. Fig. 6 illustriert den Flüssigkristallorientierungszustand eines ferroelektrischen Flüssigkristallpanels gemäß Vergleichsbeispiel. Tabelle 2 zeigt die Charakteristika von FLCDS gemäß den Orientierungsmaterialien.

Tabelle 2

Charakteristika gemäß Orientierungsmaterial

Orientierungs- material	Kontrastver- hältnis	t_e (µm)	Phasenübergangstemperatur (°C)
RN-715	5/1	160	
SCLCP-1	11/1	157	K 119 S 136 i
SCLCP-2	7/1	144	g 59 N 112 i

Aus den obigen Ergebnissen ist erkenntlich, daß thermotrope Seitenkettenflüssigkristallpolymer gemäß Erfindung gute Eigenschaften bezüglich Lösungsanwendbarkeit und Verarbeitbarkeit aufweist.

Der Flüssigkristallorientierungszustand, der mit dem erfindungsgemäßen thermotropen Seitenkettenflüssigkristallpolymeren erzielbar ist, ist sehr gleichförmig. Darüber hinaus sind gutes Kontrastverhältnis und Speichercharakteristika und bessere Verarbeitbarkeit verfügbar.

Die folgenden Wirkungen können erzielt werden, wenn das erfindungsgemäße neue thermotrope Seitenket-

tenflüssigkristallpolymer gemäß Erfindung in der FLC-Technologie eingesetzt wird.

Zum ersten ist die Synthese des Orientierungsmaterial einfach und wirtschaftlich.

Zum zweiten kann das Material in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder THF gelöst werden; darüberhinaus ist es gegenüber Feuchtigkeit stabil. So erfolgt Zersetzung nicht einmal unter feuchten Bedingungen, so daß langzeitige Stabilität erreichbar ist. Ebenso verändern sich die physikalischen Eigenschaften kaum.

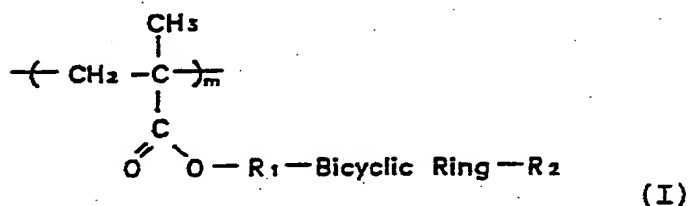
Zum dritten können die Flüssigkristallderivate der Seitenketten in vorbestimmter Richtung durch thermisches Vergüten ausgerichtet werden; die ferroelektrischen Flüssigkristallverbindungen werden entlang des Seitenkettenflüssigkristallpolymeren der Orientierungsschicht ausgerichtet. Entsprechend können bessere Orientierungscharakteristika als bei Verwendung konventioneller PI-Orientierungsschicht erhalten werden.

Zum vierten zeigt das Material gute Lichtdurchlässigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, hohe Klebefähigkeit auf dem Substrat, die Fähigkeit, dünne gleichmäßige Filme zu bilden, Stabilität gegenüber Chemikalien und gute Orientierungscharakteristika durch Reiben.

Zum fünften kann ein dünner Film mit wenigen Nadellöchern oder anderen Defekten und guten Orientierungseigenschaften durch Reiben hergestellt werden. Deshalb kann ein FLC mit gutem Kontrastverhältnis und guten Speichereigenschaften produziert werden.

Patentansprüche

1. Thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer gemäß der folgenden Formel (I),

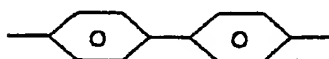


in der R_1 eine Alkoxygruppe, R_2 eine Alkoxygruppe, Halogen oder CN und m eine ganze Zahl von 10 bis 100 sind.

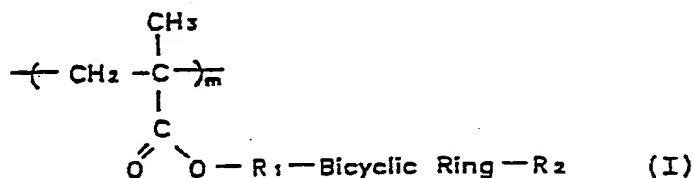
2. Flüssigkristallpolymer nach Anspruch 1, wobei R_1 $(\text{CH}_2)_n\text{O}$ und/oder $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind.

3. Flüssigkristallpolymer nach Anspruch 1, wobei R_2 eine Alkoxygruppe $\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$, und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 sind.

4. Flüssigkristallpolymer nach Anspruch 1, wobei der bicyclische Ring eine der folgenden Strukturen aufweist:



5. Ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay mit einem Paar oberer und unterer Substrate, transparenten Elektroden, die jeweils auf jedem Substrat ausgebildet sind, Orientierungsschichten, die auf den transparenten Elektroden ausgebildet sind, und einem ferroelektrischen Flüssigkristall, das zwischen die Orientierungsschichten injiziert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierungsschicht ein thermotropes Seitenkettenflüssigkristallpolymer gemäß der folgenden Formel (I) umfaßt,



wobei R_1 eine Alkoxygruppe, R_2 eine Alkoxygruppe, Halogen oder CN und m eine ganze Zahl von 10 bis 100 sind.

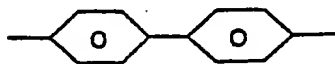
6. Ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay gemäß Anspruch 5, wobei R_1 $(\text{CH}_2)_n\text{O}$ und/oder $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 sind.

7. Ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay gemäß Anspruch 5, wobei R_2 eine Alkoxygruppe $\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$,

und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 sind.

8. Ferroelektrischer Flüssigkristalldisplay gemäß Anspruch 5, wobei der bicyklische Ring eine der folgenden Strukturen aufweist:

5



10



15

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

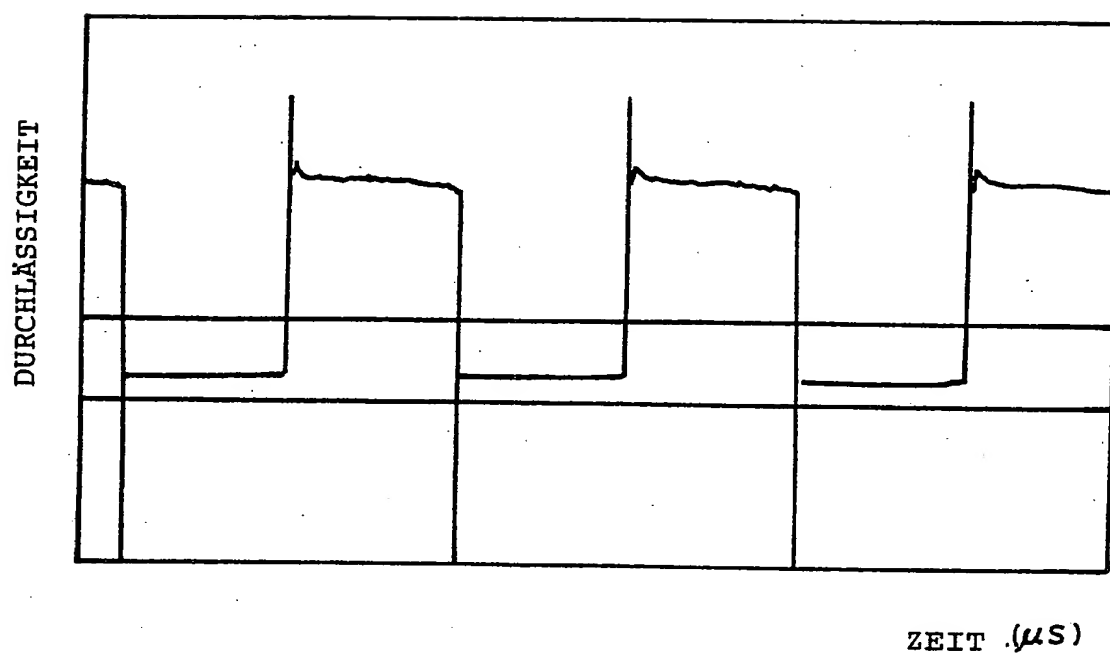


FIG. 2

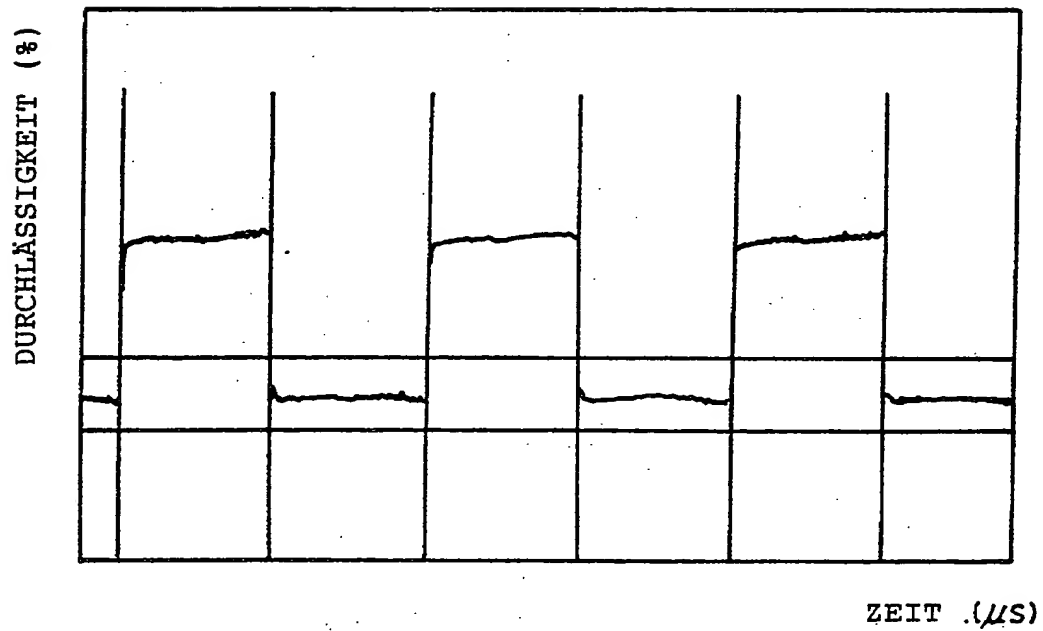


FIG. 3

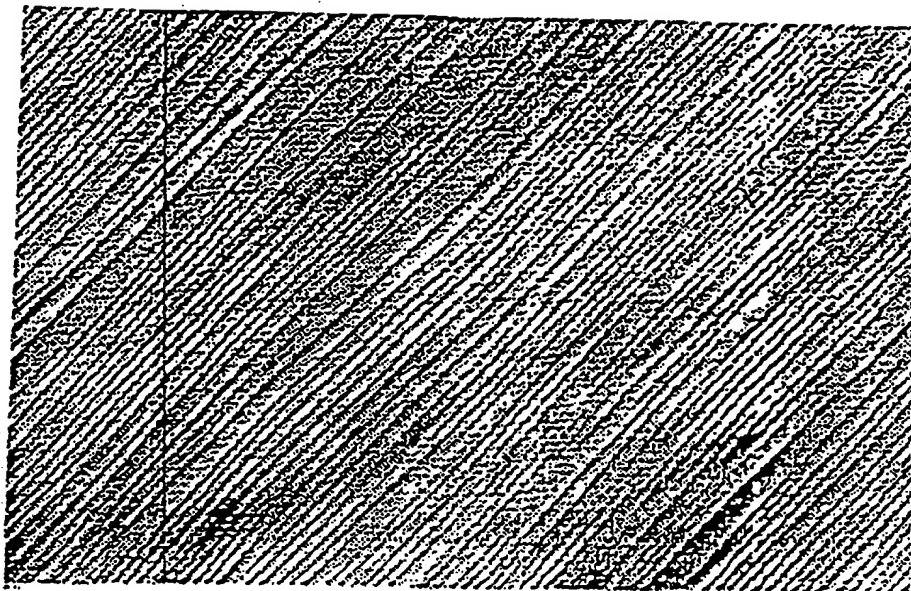
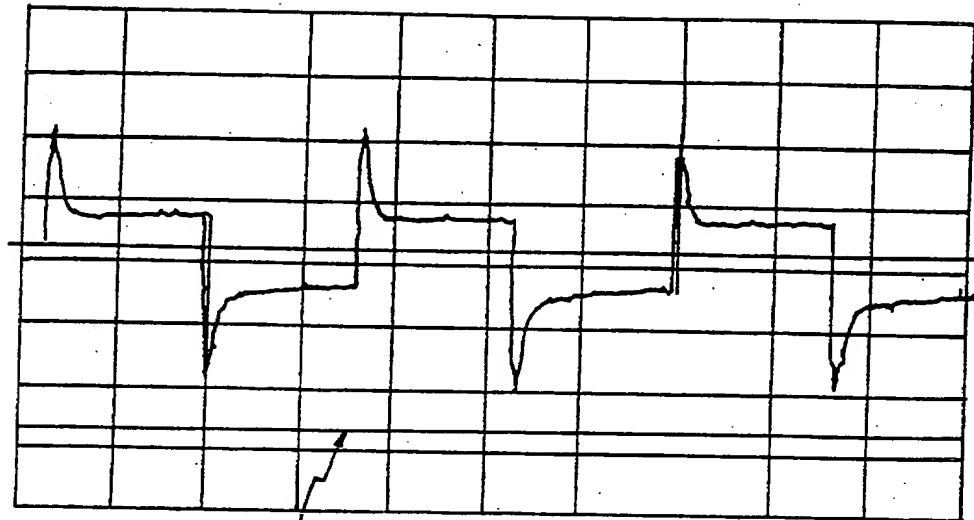


FIG. 4



FIG. 5



BASISLINIE

ZEIT (5ms/div)

FIG. 6

